

51)

Int. Cl.:

C 07 f

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52)

Deutsche Kl.: 12 p, 9
451, 9/22

10)

Offenlegungsschrift 1900 169

11)

Aktenzeichen: P 19 00 169.5

21)

Anmeldetag: 2. Januar 1969

22)

Offenlegungstag: 4. September 1969

43)

Ausstellungsriorität: —

30)

Unionspriorität

32)

Datum: 2. Januar 1968 2. Januar 1968 2. Januar 1968 2. Januar 1968

33)

Land: V. St. v. Amerika

31)

Aktenzeichen: 694813 694841 694861 694883

54)

Bezeichnung: Organische Phosphorverbindungen und solche Verbindungen
enthaltende, insekticide Massen

61)

Zusatz zu: —

62)

Ausscheidung aus: —

71)

Anmelder: Hercules Inc., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Müller-Börner, Dipl.-Ing. R.; Wey, Dipl.-Ing. Hans-Heinrich;
Pat.-Anwälte, 1000 Berlin u. 8000 München

72)

Als Erfinder benannt: Haubein, Albert Howard, Newark; Jamison, Joel Dexter, Wilmington;
Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1900 169

1900169
Patentanwälte
Dipl.-Ing. Richard Völker-Bönnig
Dipl.-Ing. Hans Heinrich Wey
Mitglied der Deutschen Patent- und Markenagentur
Widenmayerstrasse 49

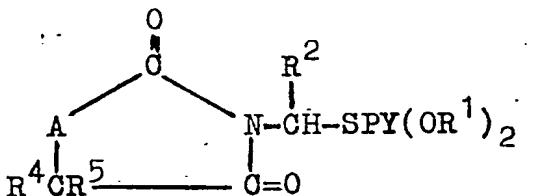
München, den 2. Januar 1969

HERCULES INCORPORATED
Wilmington, Delaware, USA

Organische Phosphorverbindungen und solche Verbindungen
enthaltende, insekticide Massen

Diese Erfindung bezieht sich auf organische Phosphorverbindungen und auf insekticide Massen, welche diese enthalten.

Die erfindungsgemäßen organischen Phosphorverbindungen besitzen die allgemeine Formel:



in welcher Y gleich O oder S ist, A gleich O; S, R^3N oder R^6CON ist, R^1 gleich CH_3 oder C_2H_5 ist, R^6 gleich CH_3 , C_2H_5 oder C_3H_7 ist, und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich H oder CH_3 sind, wobei für den Fall (1), daß A gleich R^3N ist, mindestens eines der Symbole R^2 und R^3 gleich CH_3 und mindestens eines der Symbole R^4 und R^5 gleich H ist, und für den Fall (2), daß A gleich R^6CON ist, R^2 gleich H ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gegen verschiedene

909836 / 1552

- 2 -

Insekte toxisch. Alle diese Verbindungen sind gegenüber bestimmten Insekten Kontaktgifte. Darüber hinaus besitzt eine Anzahl der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber bestimmten Insekten eine Systemtoxizität, wobei die Verbindungen von Pflanzen durch die Wurzelsysteme, in vielen Fällen auch durch das Blattwerk absorbiert und durch die Pflanze hindurch zu wachsenden Spitzen transportiert werden, wo deren Toxizität auf saugende Insekten und dergleichen einwirkt, welche die Pflanzen angreifen. Demzufolge besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine Brauchbarkeit als Insekticide.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die Reaktionen zu deren Herstellung sind durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, in welchen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht beziehen.

Beispiel 1

0.0-Dimethyl-S-(1-methyl)-2.4-imidazolidindion-3-yl)methyl-phosphordithioat

Ein Gemisch aus 285 g 1-methyl-2.4-imidazolidindion, 80 g paraformaldehyd und 1,0 g Barium-hydroxyd wird geschmolzen und eine Stunde bei 90°C erhitzt. Die Schmelze wird in 1 200 cm³ Methylenechlorid gebracht und mit 550 g (2,64 Mol) Phosphorpentachlorid bei 0°C behandelt. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel und destilliert das Rohgemisch, wobei sich 30,14 g 3-Chlormethyl-1-methyl-2.4-imidazolidindion vom Siedepunkt 155°C/4,0 mm ergeben.
Analyse: Gefunden Cl 21,7 % (21,8 % Cl = Theorie).

Ein Gemisch aus 9,8 g 3-Chlormethyl-1-methyl-2.4-imidazolidindion und 11,0 g Ammonium-0.0-dimethyl-dithiophosphat in 50 cm³ Acetonitril wird 10 Stunden bei 25°C und dann 3 Stunden bei 60°C gerührt. Man gießt das Gemisch dann in 200 cm³

Wasser. Die organische Schicht wird in 100 cm³ Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit 5 %-iger, wässriger Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man als Rückstand 16,1 g öliges 0.0-dimethyl-S-(1-methyl-2.4-imidazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat, dessen Analyse 11,0 % P ergibt (10,9 % P = Theorie).

Beispiel 2

0.0-Diäthyl-S-(1-methyl)-2.4-imidazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat

Der dem Produkt von Beispiel 1 entsprechende Äthylester wird bereitet, indem man die Arbeitsweise von Beispiel 1 und das entsprechende Ammonium-0.0-diethyl-dithiophosphat als Reaktionsmittel anwendet.

Beispiel 3

0.0-Dimethyl-S-[1-(1'-methyl-2'-4'-imidazolidindion-3'-yl)äthyl] dithiophosphat

Ein Gemisch aus 57 g 1-Methyl-2.4-imidazolidindion, 46,2 g Äthylencarbonat und 0,3 g Natriumbicarbonat wird auf 150 bis 200° erhitzt, bis die CO₂-Entwicklung aufhört. Das Produktgemisch wird abgekühlt, mit 300 cm³ Pyridin verdünnt und mit 60 g Essigsäureanhydrid behandelt. Nach 4-stündigem Erhitzen dieses Gemisches bei 100°, wird es vom Lösungsmittel befreit und man destilliert das rohe 1-Methyl-3-(2'-acetoxyäthyl)-2.4-imidazolidindion, wobei sich 88,2 g gereinigtes Produkt ergeben. Der Siedepunkt beträgt 130 bis 136°/0,2 mm und die Analyse ergibt 13,9 % Stickstoff (theoretischer Wert 14,0 %).

Mit 0,5 cm³ je Minute werden bei 550° 60 g 1-Methyl-3-(2'-acetoxyäthyl)-2.4-imidazolidindion zu einem gepackten Rohr 366 x 2,54 cm hinzugegeben. Das rohe Pyrolysat wird destilliert und ergibt 18 g 1-Methyl-3-vinyl-2.4-imidazolidindion

- 4 -

vom Siedepunkt 86 bis 89°/0,3 mm.

Zu einer Lösung von 7,6 g 1-Methyl-3-vinyl-2.4-imidazolidindion in 10 cm³ Benzol setzt man tropfenweise 10,3 g 0.0-Dimethyl-dithiophosphorsäure bei 25° unter Luftkühlung innerhalb von 18 Stunden hinzu. Die sich ergebende Lösung wird mit 50 cm³ Benzol verdünnt, mit zwei 50 cm³-Portionen einer 5-%igen, wässrigen Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man destilliert das Benzol ab und gewinnt 15,7 g öliges 0.0-Dimethyl-S-[1-(1'-methyl-2'.4'-imidazolidindion-3'-yl)-Äthyl]-Äthyl-dithiophosphat. Seine Analyse ergibt 10,9 % P (10,4 % P = Theorie).

Beispiel 4

0.0-Diäthyl-S-[1-(1'-methyl-2'.4'-imidazolidindion-3'-yl)-Äthyl]-dithiophosphat

Diese Verbindung wie in Beispiel 3 hergestellt, wobei man 0.0-Diäthyl-dithiophosphorsäure als Reaktionsmittel verwendet. Die Analyse des Produktes ergibt 9,9 % P (9,5 % P = Theorie).

Beispiel 5

0.0-Diäthyl-S-(1-Methyl-2.4-imidazolidindion-3-yl)-Methyl-thiophosphat

Zu einer Lösung aus 20,6 g Ammonium-0.0-diäthyl-thiophosphat in 100 cm³ Dimethylsulfoxid, setzt man allmählich bei 25 bis 37° 16,2 g 3-Chlormethyl-1-methyl-2.4-imidazolidindion (wie in Beispiel 1 bereitet) hinzu. Nach 18 Stunden bei 25° wird die Lösung 3 Stunden bei 60° erwärmt und dann abgekühlt. Das Produkt wird aufgearbeitet, indem man es mit 1000 cm³ Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Schicht wird mit Wasser gewaschen und getrocknet und man gewinnt das 0.0-Diäthyl-S-(1-Methyl-2.4-imidazolidindion-3-yl)-Methyl-thiophosphat durch Abdestillieren des Methylenchlorids. Die Ausbeute beträgt 25.5 g eines gelben Öles, welches bei der

909836/1552

- 5 -

Analyse 10,4 % P ergab (10,5 % P = Theorie).

Beispiel 6

0.0-Dimethyl-S-(1-Methyl-2.4-imidazolidindion-3-yl)-Methyl-thiophosphat

Unter Befolgung der Arbeitsweise des Beispiels 5 bei Verwendung von Ammonium-0.0-dimethyl-thiophosphat als Reaktionsmittel, erhält man mit einer Ausbeute von 96 % der Theorie das 0.0-Dimethyl-S-(1-Methyl-2.4-imidazolidindion-3-yl)-Methyl-thiophosphat, welches bei der Analyse 11,8 % P und 10,2 % N ergab (11,6 % P; 10,4 % N = Theorie).

Beispiel 7

0.0-Dimethyl-S-(1.5-Dimethyl-2.4-imidazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat

1.5-Dimethyl-3-chloromethyl-2.4-imidazolidindion wird in der gleichen Weise hergestellt wie bei 3-Chloromethyl-1-methyl-2.4-imidazolidindion oben beschrieben, wobei man 1.5-Dimethyl-2.4-imidazolidindion anstelle von 1-Methyl-2.4-imidazolidindion verwendet. Das Produkt destilliert bei 109°C/2,0 mm.

Ein Gemisch aus 11,6 g 1.5-Dimethyl-3-chloromethyl-2.4-imidazolidindion und 11,5 g Ammonium-0.0-dimethyl-dithiophosphat in 100 cm³ Acetonitril wird 8 Stunden bei 60°C erhitzt. Man destilliert das Acetonitril ab, verdünnt das Produkt mit 100 cm³ Äther, wäscht mit 5 %-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser und trocknet. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man 11,0 g 0.0-Dimethyl-S-(1.5-Dimethyl-2.4-imidazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat mit einer Analyse von 11,9 % P (10,4 % P = Theorie).

Beispiel 8

0.0-Dimethyl-S-[1-(2',4'-imidazolidindion-3'-yl)äthyl]-di-thiophosphat

3-Vinyl-2.4-imidazolidindion wird in der gleichen Weise be-

909836/1552

- 6 -

reitet wie oben beschrieben das 1-Methyl-3-vinyl-2.4-imidazolidindion, wobei man 2.4-Imidazolidindion anstelle von 1-Methyl-2.4-imidazolidindion verwendet. Das Produkt destilliert bei 155°C/1,0 mm und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol bei 87 bis 89°C.

Ein Gemisch aus 2,3 g 3-Vinyl-2.4-imidazolidindion und 5 cm³ 0.0-Dimethyl-dithiophosphorsäure erhitzt man vorsichtig und allmählich auf 95°C mit Vorkehrungen zum Kühlen, um die exotherme Reaktion zu steuern. Die Reaktion wird dann 3 Stunden bei 80 bis 90°C fortgeführt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, mit 40 cm³ Benzol verdünnt, mit 5 %-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Man destilliert das Benzol ab und gewinnt 5,6 g festes 0.0-Dimethyl-S- [1-(2'.4'-imidazolidindion-3'-yl)-Äthyl]-dithiophosphat. Dieser Feststoff schmilzt nach der Umkristallisation aus Isopropylalkohol bei 110 bis 112°C. Seine Analyse ergibt 10,9 % P (10,9 % P = Theorie).

Beispiel 9

0.0-Diäthyl-S- [1-(2'.4'-Imidazolidindion-3'-yl)-Äthyl]-dithiophosphat

Unter Verwendung von 0.0-Diäthyl-dithiophosphorsäure in Beispiel 8, erhält man das 0.0-Diäthyl-S- [1-(2'.4'-Imidazolidindion-3'-yl)-Äthyl]-dithiophosphat als ein Öl, welches bei der Analyse 11,0 % P zeigte (10,0 % P = Theorie).

Beispiel 10

0.0-Dimethyl-S-(2.4-Oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat

Ein Gemisch aus 17,2 g 2.4-Oxazolidindion, 6,0 g Paraformaldehyd und 0,1 g Ba(OH)₂ wird geschmolzen und für eine Stunde bei 90°C erhitzt. Die Schmelze trägt man in 100 cm³ Methylenchlorid ein und behandelt mit 36 g Phosphorpentachlorid. Das Gemisch lässt man über Nacht bei 25°C stehen und entfernt das

Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser behandelt und aus Isopropanol umkristallisiert, wobei sich 16,3 g 3-Chlormethyl-2.4-oxazolidindion ergeben, dessen Schmelzpunkt 68 bis 69°C und dessen Analyse 23,7 % Chlor ergeben (Theorie: 22,7 %).

Ein Gemisch aus 7,5 g 3-Chlormethyl-2.4-oxazolidindion und 9,6 g Ammonium-0.0-dimethyl-dithiophosphat in 40 cm³ Wasser wird 8 Stunden bei 40 bis 50°C erhitzt. Die organische Schicht wird in Benzol aufgenommen, mit 5 %-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Beim Entfernen des Lösungsmittels bleiben 12,2 g 0.0-Dimethyl-S-(2.4-oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat als farbloses Öl zurück, welches bei der Analyse 11,5 % P ergibt (11,4 % P = Theorie).

Beispiel 11

0.0-Diäthyl-S-(2.4-oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat
Unter Befolgerung der Arbeitsweise des Beispiels 10 setzt man 11,8 g Ammonium-0.0-Diäthyl-dithiophosphat mit 7,5 g 3-Chlormethyl-2.4-oxazolidindion um und man gewinnt 14,4 g 0.0-Diäthyl-S-(2.4-oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat als ein farbloses Öl, welches bei der Analyse 9,8 % P ergab (Theorie: 10,3 % P).

Beispiel 12

0.0-Dimethyl-S-(5-Methyl-2.4-oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat

Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 10 werden 12,3 g 3-Chlormethyl-5-methyl-2.4-oxazolidindion, welches in analoger Weise hergestellt wurde, mit 14,4 g Ammonium-0.0-dimethyl-dithiophosphat umgesetzt und man gewinnt 17,4 g 0.0-Dimethyl-S-(5-Methyl-2.4-oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat als ein Öl, welches bei der Analyse 11,2 % P (Theorie: 10,9 % P) ergab.

909836 / 1552

- 8 -

Beispiel 13

0.0-Diäthyl-S-(5-methyl-2.4-oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat

Nach der Arbeitsweise des Beispiels 10 setzt man 12,3 g 3-Chlormethyl-5-methyl-2.4-oxazolidindion, welches in analoger Weise hergestellt wurde, mit 17,6 g Ammonium-0.0-Diäthyl-dithiophosphat um und man erhält 18,8 g 0.0-Diäthyl-S-(5-methyl-2.4-oxazolidindion-3-yl)-Methyl-dithiophosphat als Öl mit der Analyse 9,9 % P (Theorie: 9,1 % P).

Beispiel 14

0.0-Dimethyl-S-[1-(5'-Methyl-2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)-Äthyl]-dithiophosphat

3-Vinyl-5-methyl-2.4-oxazolidindion wird bereitet aus 5-Methyl-2.4-oxazolidindion nach der Arbeitsweise zum Herstellen von 3-Vinyl-2.4-oxazolidindion in dem nachstehenden Beispiel 18.

Eine Lösung aus 11,5 g 0.0-Dimethyl-dithiophosphorsäure und 8,4 g 3-Vinyl-5-methyl-2.4-oxazolidindion in 50 cm³ Benzol wird 3 Stunden bei 50° C erhitzt und das Benzol abdestilliert, wobei man abschließend 3 Stunden bei 90° C erhitzt. Das Produkt wird erneut in Benzol aufgelöst, mit 5 %-igem, wässrigem Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Entfernen des Benzols bleiben 15,3 g 0.0-Dimethyl-S-[1-(5'-Methyl-2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)-Äthyl]-dithiophosphat zurück, welches ein Öl ist und bei der Analyse 11,2 % P ergibt (10,4 % P theoretisch).

Beispiel 15

0.0-Diäthyl-S-[1-(5'-methyl-2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)äthyl]-dithiophosphat

Gemäss der Arbeitsweise des Beispiels 14, werden 13,5 g 0.0-Diäthyl-dithiophosphorsäure mit 8,4 g 3-Vinyl-5-methyl-2.4-

909836 / 1552

oxazolidindion umgesetzt. Man erhält 17,5g 0.0-Diäthyl-S-T-(5'-methyl-2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)äthyl-dithiophosphat als Öl mit der Analyse 9,9% P (Theorie: 9,5% P).

Beispiel 16

0.0-Dimethyl-S-(2.4-oxazolidindion-3-yl)methyl-thiophosphat

Ein Gemisch aus 20,2g 2.4-Oxazolidindion, 6,6g Paraformaldehyd und 0,1g Ba(OH)₂ wird geschmolzen und eine Stunde bei 90°C erhitzt. Die Schmelze wird in 100 cm³ Methylenechlorid gebracht und man fügt bei 0 bis 10°C 18,2g Phosphortribromid hinzu. Das Gemisch lässt man über Nacht bei 25°C stehen, dekantiert die Methylenchloridlösung ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Es ergeben sich 16,7g 3-Brommethyl-2.4-oxazolidindion vom Schmelzpunkt 63 bis 64°C. Ein NMR-Spektrum steht in Übereinstimmung mit seiner Struktur.

Ein Gemisch aus 15,0g 3-Brommethyl-2.4-oxazolidindion und 13,0g Ammonium-0.0-dimethyl-thiophosphat in 100 cm³ Acetonitril, wird 48 Std. bei 25°C gehalten und 4 Std. bei 60°C erhitzt. Das Gemisch wird filtriert, das Acetonitril abdestilliert und der Rückstand in Methylenchlorid aufgelöst. Die Methylenchloridlösung wird filtriert und das Filtrat von Lösungsmittel befreit, indem man es unter verminderter Druck erhitzt. Der Rückstand aus dieser Behandlung sind 15,3g 0.0-Dimethyl-S-(2.4-oxazolidindion-3-yl)methyl-thiophosphat mit einem Analysenwert von 12,6% Phosphor (12,2% P ist die Theorie).

Beispiel 17

0.0-Diäthyl-S-(2.4-oxazolidindion-3-yl)methyl-thiophosphat

Ein Gemisch aus 15,0g 3-Chlormethyl-2.4-oxazolidindion und 20,4g Ammonium-0.0-diäthyl-thiophosphat in 100 cm³ Dimethylsulfoxid wird 48 Std. bei 25°C gehalten und 3 Std. bei 60°C erhitzt. Das Gemisch wird mit 400 cm³ Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Der Methylenchloridextrakt wird getrocknet und von Lösungsmittel befreit, wobei man 18,3g 0.0-Diäthyl-S-(2.4-oxa-

- 10 -

zolidindion-3-yl)methyl-thiophosphat erhält, welches bei der Analyse 11,1% P ergibt (Theorie: 10,9% P).

Beispiel 18

0.0-Dimethyl-S- $\text{/\text{T-}$ (2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)äthyl / -dithiophosphat

Ein Gemisch aus 202g 2.4-Oxazolidindion, 185g Äthylencarbonat und 1,0g Natriumbicarbonat, wird 3 Std. auf 155 bis 160°C erhitzt. Die Schmelze wird abgekühlt, in 500 cm³ Pyridin aufgelöst und mit 220g Essigsäureanhydrid behandelt. Dieses Gemisch erhitzt man 3 Std. auf 100°C, entfernt das Pyridin und destilliert den Rückstand bei 3 bis 8 mm Hg Druck, wobei sich 148,0g 3-(2'-Acetoxyäthyl)-2.4-oxazolidindion vom Siedepunkt 144 bis 150°C ergeben, welches bei der Analyse 7,8% Stickstoff zeigt (Theorie: 7,5%).

Dieses Acetat wird in ein Rohr gegeben, welches mit Wendeln aus rostfreiem Stahl bepackt und auf 580°C erhitzt. Das Pyrolysat wird destilliert und ergibt 51,1g 3-Vinyl-2.4-oxazolidindion mit einem Siedepunkt von 100 bis 105°C/0,2mm, welches bei der Analyse 10,8% Stickstoff zeigt (Theorie: 10,8%).

Ein Gemisch aus 17,0g 0.0-Dimethyl-dithiophosphorsäure und 8,4g 3-Vinyl-2.4-oxazolidindion wird 8 Std. bei 90°C erhitzt. Das Produkt löst man in Benzol auf, wäscht mit 5%-igem, wässrigem Natriumbicarbonat und Wasser und trocknet. Beim Entfernen des Benzols verbleiben 14,2g 0.0-Dimethyl-S- $\text{/\text{T-}$ (2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)äthyl / -dithiophosphat, welches ein Öl ist und bei der Analyse 10,4% P ergibt (Theorie: 10,9% P).

Beispiel 19

0.0-Diäthyl-S- $\text{/\text{T-}$ (2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)äthyl / -dithiophosphat

Gemäss der Arbeitsweise von Beispiel 18 werden 20,0g 0.0-Diäthyl-dithiophosphorsäure mit 9,0g 3-Vinyl-2.4-oxazolidindion umgesetzt. Man erhält 21,9g 0.0-Diäthyl-S- $\text{/\text{T-}$ (2'.4'-oxazolidindion-3'-yl)äthyl / -dithiophosphat als ein Öl mit der Analyse

10,6% P (Theorie: 9,9% P).

Beispiel 20

0.0-Dimethyl-S-(2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat
 Ein Gemisch aus 225g 3-Chlormethyl-2.4-thiazolidindion und 290g Ammonium-0.0-dimethyl-dithiophosphat in 1500 cm³ Wasser wird bei 50°C acht Stunden gerührt. Die organische Schicht bringt man in 1000 cm³ Benzol. Die Benzollösung wird mit zwei 100cm³-Portionen 5%iger NaHCO₃, und mit zwei 100cm³-Portionen Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Entfernen des Benzols ergeben sich 323,3g eines blassgelben Öles, welches 0.0-Dimethyl-S-(2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat, welches bei der Analyse 11,5% Phosphor ergibt. Der theoretische Wert für Phosphor beträgt 10,8%.

Beispiel 21

0.0-Diäthyl-S-(2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat
 Unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 20 ergeben 16,5g 3-Chlormethyl-2.4-thiazolidindion und 30g Ammonium-diäthyl-dithiophosphat das 0.0-Diäthyl-S-(2.4-thiazolidindion-3-yl)-methyl-dithiophosphat, welches bei der Analyse 10,1% Phosphor ergibt. Der theoretische Phosphorwert beträgt 9,7%.

Beispiel 22

0.0-Dimethyl-S-(5-methyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat

Unter Befolgung der Arbeitweise von Beispiel 20 ergeben 9,0g 3-Chlormethyl-5-methyl-2.4-thiazolidindion und 10,5g Ammonium-0.0-dimethyl-dithiophosphat 10,8g eines Öles, welches 0.0-Dimethyl-S-(5-methyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat ist und bei der Analyse 9,7% Phosphor ergibt. Der theoretische Phosphorwert beträgt 10,3%.

Beispiel 23

0.0-Diäthyl-S-(5-methyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithio-

909836 / 1552

phosphat

Unter Befolgung des Arbeitsganges von Beispiel 20 ergeben 9,0g 3-Chlormethyl-5-methyl-2.4-thiazolidindion und 12,5g Ammonium-0.0-diäthyl-dithiophosphat, 11,8g eines Öles, welches 0.0-Diäthyl-S-(5-methyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat ist. Bei der Analyse ergaben sich 9,4% Phosphor. Der theoretische Wert für Phosphor beträgt 9,4%.

Beispiel 24

0.0-Dimethyl-S-(5.5-dimethyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat

Unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 20 ergeben 15,5g 5.5-Dimethyl-3-Chlormethyl-2.4-thiazolidindion und 16,5g Ammonium-0.0-dimethyl-dithiophosphat, 21,4g eines Öles, welches 0.0-Dimethyl-S-(5.5-dimethyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat ist. Die Analyse ergibt 8,5% Phosphor. Der theoretische Phosphorwert beträgt 9,9%.

Beispiel 25

0.0-Diäthyl-S-(5.5-dimethyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat

Nach der Arbeitsweise von Beispiel 20, wobei man 19,5g Ammonium-0.0-diäthyl-dithiophosphat anstelle des 0.0-Dimethylsalzes einsetzt, erhält man 23,9g eines Öles, welches 0.0-Diäthyl-S-(5.5-dimethyl-2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat ist. Dieses ergibt bei der Analyse 9,5% Phosphor. Der theoretische Wert für Phosphor beträgt 9,1%.

Beispiel 26

0.0-Dimethyl-S-(2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat

Ein Gemisch aus 16,6g 3-Chlormethyl-2.4-thiazolidindion und 17,7g Ammonium-0.0-dimethyl-thiophosphat in 100 cm³ Wasser wird 8 Std. bei 50° umgesetzt. Man erhält 6,8g 0.0-Dimethyl-S-(2.4-thiazolidindion-3-yl)methyl-dithiophosphat, welches man durch Extrahieren mit Benzol, Waschen mit wässrigem Natriumbicarbonat

909836 / 1552

und Abdestillieren des Benzols gewinnt. Es ist ein Öl, welches bei der Analyse 10,0% P und 4,6% N ergibt (Theorie: 11,4% P und 5,1% N).

Beispiel 27

0.0-Dimethyl-S- $\text{/\text{T}}\text{-(2'.4'-thiazolidindion-3-yl)\text{äthyl}}$ -dithiophosphat

Ein Gemisch aus 7,2g 3-Vinyl-2.4-thiazolidindion und 15,8g 0.0-Dimethyl-dithiophosphorsäure wird 12 Std. bei 50 bis 60°C erwärmt. (Vorsicht: wenn auf 90°C erhitzt wird, so zersetzt sich das Gemisch exotherm.) Das Gemisch wird mit 50 cm³ Benzol verdünnt, zweimal mit 50 cm³ 5%iger NaHCO₃ sowie mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Benzol wird entfernt und ergibt 15,0g eines Öles, welches 0.0-Dimethyl-S- $\text{/\text{T}}\text{-(2'.4'-thiazolidindion-3-yl)\text{äthyl}}$ -dithiophosphat ist und welches bei der Analyse 11,4% Phosphor ergibt. Der theoretische Phosphorgehalt dieses Produktes ist 10,3%.

Beispiel 28

0.0-Diäthyl-S- $\text{/\text{T}}\text{-(2'.4'-thiazolidindion-3'-yl)\text{äthyl}}$ -dithiophosphat

Nach der Arbeitsweise von Beispiel 27 erhält man, wenn man 18,6g 0.0-Diäthyl-dithiophosphorsäure anstelle der 0.0-Dimethylsäure einsetzt, 17,6g eines Öles, welches 0.0-Diäthyl-S- $\text{/\text{T}}\text{-(2'.4'-thiazolidindion-3'-yl)\text{äthyl}}$ -dithiophosphat ist und welches bei der Analyse einen Phosphorgehalt von 10,2% ergibt. Der theoretische Phosphorwert beträgt 9,5%.

Beispiel 29

0.0-Dimethyl-S-(1-acetylhydantoin-3-yl)methyl-dithiophosphat.

Herstellung von 1-Acetylhydantoin - Eine Lösung von 300g Hydantoin und 300g Essigsäureanhydrid wird 3 Std. unter Rückfluss gehalten. Überschüssiges Anhydrid wird durch Destillation bis zu einer Gefässtemperatur von 80°C/18mm entfernt. Den Rückstand erhitzt man mit 600 cm³ Wasser auf Rückfluss. Beim Ab-

kühlen bilden sich 211,3g weisser Kristalle vom Schmelzpunkt 92 bis 141°C; N 17,3% (Theorie für 1-Acetylhydantoin · H₂O ist 17,5%). Das Umkristallisieren aus Alkohol ergibt 156g Produkt vom Schmelzpunkt 146 bis 148°C; N 19,5% (Theorie: 19,7%).

Herstellung von 1-Acetyl-3-hydroxymethyl-hydantoin - Eine Suspension von 59g 1-Acetylhydantoin in 88 cm³ Wasser, welche 44g 37%igen, wässrigen Formaldehyd enthält, wird bis zur Homogenität erhitzt (etwa 60°C in 15 Minuten). Beim Abkühlen bilden sich 30g weisser Kristalle vom Schmelzpunkt 103 bis 104°C; N 16,2% und OH (Zerewitinoff) 10,4% (Theorie: 16,4 bzw. 9,9%).

Herstellung von 1-Acetyl-3-chlormethyl-hydantoin - Zu einer Suspension von 28,3g 1-Acetyl-3-hydroxymethyl-hydantoin in 51 cm³ Methylenechlorid, welche auf 10 bis 15°C gekühlt ist, setzt man innerhalb von 30 Minuten 34,4g PCl₅ hinzu. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wird das Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter Saugvakuum entfernt. Zum Rückstand setzt man kaltes Wasser hinzu. Der durch Filtrieren entfernte Feststoff wiegt 25,2g und besitzt einen Schmelzpunkt von 108 bis 110°C. Cl 18,7% (Theorie: 18,7%).

Herstellung von O,O-Dimethyl-S-(1-acetylhydantoin-3-yl)methyl-dithiophosphat - Eine Lösung von 12,5g 1-Acetyl-3-chlormethyl-hydantoin und 13,4g Ammonium-dimethyl-dithiophosphat in 100 cm³ Aceton wird 8 Std. unter Rückfluss gehalten, während welcher Zeit NH₄Cl ausfällt. Die gekühlte Suspension wird in Wasser gegossen und die organische Schicht mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wäscht man mit 5%iger wässriger NaHCO₃-Lösung und dann mit Wasser, trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation bei 18mm Druck bis zu einer Gefässtemperatur von 80°C. Der Rückstand wird bei 80°C/5mm abgeschöpft und es verbleiben 14,2g einer gelben, viskosen Flüssigkeit; N 8,6% und P 10,8% (Theorie: 9,0 bzw. 10,0%). Die NMR- und Infrarotsorptionsspektren stehen in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

Beispiel 30

0.0-Dimethyl-S-(1-acetyl-5.5-dimethylhydantoin-3-yl)methyl-dithiophosphat

Gemäss der Arbeitsweise von Beispiel 29 werden 11,8g 1-Acetyl-3-chlormethyl-5.5-dimethylhydantoin vom Schmelzpunkt 103 bis 105°C mit 9,2g Ammonium-dimethyl-dithiophosphat umgesetzt. Man erhält 12,6g 0.0-Dimethyl-S-(1-acetyl-5.5-dimethylhydantoin-3-yl)-methyl-dithiophosphat. Die Analyse ergibt 8,6% P.

Beispiel 31

0.0-Dimethyl-S-(1-acetylhydantoin-3-yl)methyl-thiophosphat

Ein Gemisch aus 10g 1-Acetyl-3-chlormethylhydantoin und 9g Ammonium-dimethyl-monothiophosphat in 50 cm³ Acetonitril wird 8 Std. unter Rückfluss gehalten. Das gekühlte Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat bei 80°C/18mm entfernt. Den Rückstand löst man in heissem Aceton auf, kühlt die Lösung ab und dekantiert von der Aufschämmung. Entfernen des Lösungsmittels und Abschöpfen bei 80°C/0,5mm hinterlassen 12g einer gelben, viskosen Flüssigkeit; P 10,3% und N 10,1% (Theorie: 10,4 bzw. 9,44%).

Beispiel 32

0.0-Dimethyl-S-(1-acetyl-5.5-dimethylhydantoin-3-yl)methyl-thiophosphat

Nach der Arbeitsweise des Beispiels 31 setzt man 21 g 1-Acetyl-3-Chlormethyl-5.5-Dimethylhydantoin, Schmelzpunkt 103 bis 105°C, mit 17 g Ammonium-dimethyl-monothiophosphat um. Man erhält 19,6 g 0.0-Dimethyl-S-(1-Acetyl-5.5-dimethylhydantoin-3-yl)-Methyl-thiophosphat mit der Analyse 9,9 % P.

Beispiel 33

0.0-Dimethyl-S-(1-butyrylhydantoin-3-yl)methyl-thiophosphat

Gemäß dem Arbeitsgang von Beispiel 31 werden 15 g 1-Butyryl-3-Chlormethylhydantoin mit 11 g Ammonium-dimethyl-monothiophosphat in einem Reaktionsmedium aus Acetonitril umgesetzt. Man

909836 / 1552

- 16 -

erhält 20,8 g 0.0-Dimethyl-S-(1-butyrylhydantoin-3-yl)-Methyl-thiophosphat.

Beispiel 34

0.0-Diäthyl-S-(1-acetylhydantoin-3-yl) methyl-thiophosphat

Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 31 setzt man 10 g 1-Acetyl-3-Chlormethylhydantoin mit 11 g Ammonium-diäthyl-monothiophosphat in einem Reaktionsmedium aus Acetonitril um. Man gewinnt 11,7 g 0.0-Diäthyl-S-(1-acetylhydantoin-3-yl) methyl-thiophosphat.

Beispiel 35

0.0-Diäthyl-S-(1-acetyl-5.5-dimethylhydantoin-3-yl) methyl-dithiophosphat

Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 31 werden 11,8 g 1-Acetyl-3-chlormethyl-5.5-dimethylhydantoin vom Schmelzpunkt 103 bis 105° C mit 11,0 g Ammonium-diäthyl-dithiophosphat umgesetzt. Man erhält 3,6 g 0.0-Diäthyl-S-(1-acetyl-5.5-dimethylhydantoin-3-yl) methyl-dithiophosphat, welches bei der Analyse 8,6 % P zeigt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in unreinem oder in gereinigtem Zustand als wesentliche Komponenten toxischer, dispergierbarer Massen zur Beeinflussung von Insekten verwendet. Eine dispergierbare Masse dieses Typs ist ein Konzentrat, welches aus der Verbindung und einer wirksamen Menge eines Dispersionsmittels besteht.

Im Falle einer festen dispergierbaren Masse ist das Dispersionsmittel ein fein zerteilter, dispergierbarer, inerter Feststoff, wie er auf dem Gebiet der Insekticide bekannt ist. Ein typischer dispergierbarer Feststoff dieses Typs ist Ton. Ein typisches dispergierbares Konzentrat enthält 10 bis 50 % des aktiven, toxischen Mittels und 50 bis 90 % Dispergiermittel. Im Falle einer flüssigen dispergierbaren Masse ist das Dispergiermittel eine wirksame Menge eines oder mehrerer organischer

909836 / 1552

Dispergiermittel, wovon mindestens eines ein organisches, oberflächenaktives Mittel ist. Flüssige dispergierbare Massen zur Umwandlung in wässrige Emulsionen enthalten ein emulgierendes, oberflächenaktives Mittel bzw. eine emulgierende Masse, welche eine wirksame Menge eines emulgierenden, oberflächenaktiven Mittels und ein organisches Lösungsmittel aufweist, welches letzteres in einer Konzentration vorliegt, welche ausreicht, um die Masse fließfähig zu machen.

Die festen dispergierbaren Massen sind gewöhnlich auch in Wasser dispergierbar. In diesem Falle enthält die Masse toxisches Mittel, dispergierbaren Feststoff und ein Emulgiermittel in Mengen, welche ausreichen, um eine stabile Dispersion des toxischen Mittels und Feststoffes in Wasser herbeizuführen. Eine Masse dieses Typs ist das bekannte dispergierbare Pulver.

Geeignete Dispergier- und Emulgiermittel sind dem Fachmann bekannt und viele sind in Frear, Chemistry of Insecticides, Fungicides and Herbicides angegeben. Geeignete feste Dispergiermittel sind anorganisch. Zu ihnen zählen Talk, Attapulgit, Prophylit, Diatomeenerde, Kaolin, Aluminium- und Magnesiumsilikate, Montmorillonit, Bleicherde und deren Äquivalente.

Dispergiermittel, welche in solchen Konzentrativen brauchbar sind, sind die bekannten oberflächenaktiven Mittel des anionischen, cationischen oder nichtionischen Typs. Hierzu zählen Alkali- (Natrium- oder Kalium-) oleate und ähnliche Seifen, Aminsalze langkettiger Fettsäuren (Oleate), sulfonierte tierische und pflanzliche Öle (Fischöle und Rizinusöl), sulfonierte Erdöle, sulfonierte, azyklische Kohlenwasserstoffe, Natriumsalze der Ligninsulfonsäuren, Alkylnaphthalin-Natriumsulfonate, Natrium-Lauryl-Sulfonat, Dinatrium-Monolaurylphosphate, Sorbit-Laurat, Pentaerythrit-Monostearat, Glyzerin-Monostearat, Polyethylenoxyde, Ethylenoxydkondensate der Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearylamin, Naturharzamine, Dehydroabietylamin

909836 / 1552

- 18 -

und dergleichen, Laurylaminsalze, Dehydroabietylaminsalze, Laurylpyridiniumbromid, Stearyl-Trimethyl-Ammoniumbromid, Cetyl-Dimethylbenzylammoniumchlorid und dergleichen. Die wässrigen Dispersionen können so aus den Verbindungen selbst, aus den in wasserlöslichem oder wasserunlöslichem Lösungsmittel aufgelösten Verbindungen, oder aus benetzbarem Staub bereitet werden.

Die bevorzugten Massen zum Aufsprühen auf Pflanzen, welche von Insekten befallen sind, sind jene, bei denen Wasser als überwiegende Komponente und eine erfindungsgemäße Verbindung als untergeordnete Komponente verwendet wird. Solche wässrigen Dispersionen werden gewöhnlich auf diesem Gebiet so bereitet, daß sie einen Gehalt von 0,5 bis 10 Gewichts-% des aktiven Mittels aufweisen, wobei man ein aus etwa 10 bis 90 Gewichts-% des aktiven Mittels aufgebautes Konzentrat, etwa 0,5 bis 10 Gewichts-% Dispergiermittel und 0 bis 90 Gewichts-% inertes Verdünnungsmittel dispergiert.

Die erfindungsgemäßen toxischen Verbindungen sind auch angepaßt an die Verwendung durch niedervolumiges Luftsprühen, wobei man eine oder mehrere dieser Verbindungen allein oder im Gemisch mit einer untergeordneten Menge einer anderen toxischen Verbindung, wie beispielsweise Toxaphen, in genügend Lösungsmittel bis zu einer Menge auflöst, welche gleich dem Gewicht des gesamten toxischen Materials ist, um eine Lösung mit einer Viskosität bei 25° C von 10 bis 50 Centipoise, vorzugsweise 20 bis 30 Centipoise zu erzeugen, wobei dieses Lösungsmittel im wesentlichen aus Xylol besteht und, falls erforderlich, genügend Isophoron enthält, um vollständige Löslichkeit der toxischen Mittel bei der gewünschten Viskosität zu bewirken.

Die erfindungsgemäßen, systemisch aktiven Verbindungen werden vor Absorption durch die Wurzeln auf die Wurzeln der Pflanzen, oder zur Absorption durch das Blattwerk, auf das Blattwerk der Pflanzen aufgebracht. Diese Verbindungen werden im allgemeinen angewandt im Gemisch mit einem granulierten festen Träger oder

909836/1552

BAD ORIGINAL

mit einem benetzbaren Pulver oder als wässrige Emulsion der Verbindung selbst, oder der in einem organischen Lösungsmittel aufgelösten oder an einem benetzbaren Pulver adsorbierten Verbindung. Die Masse einer erfindungsgemäßen, systemisch toxischen, an einem granulierten Feststoff adsorbierten Verbindung kann beim Pflanzen zusammen mit dem Saatgut angewandt werden. In einem solchen Falle wird ein Gemisch der Masse und des Saatgutes zusammen gesetzt. Die erfindungsgemäßen, systemisch wirksamen Verbindungen können auch als benetzbare Pulver, als wässrige Emulsionen oder als Lösungen in organischen Lösungsmitteln auf das Saatgut selbst aufgebracht werden, so daß die toxischen Verbindungen an den Ort der Wurzel gebracht werden, welcher sich ergibt, wenn das gesetzte Saatgut keimt. Die systemisch wirksamen Verbindungen können auch dem Boden zugesetzt werden, nachdem sich Sprößlinge der zu schützenden Pflanzen gebildet haben. Dies kann erfolgen, indem man eine wässrige Emulsion, welche eine erfindungsgemäße systemisch wirksame Verbindung mit oder ohne einen festen Träger aufweist, an den Ort der Wurzeln im Boden richtet, wobei die toxische Verbindung durch Regen oder künstliche Bewässerung in den Boden hineingetragen wird.

Die Toxizitäten der erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die in den folgenden Tabellen angegebenen Daten veranschaulicht. Diese jeder Verbindung entsprechenden Daten werden wie folgt erhalten. Es wird von jeder der in den Tabellen angegebenen Verbindungen ein emulgierbares Konzentrat bereitet, indem man 1,5 Teile Verbindung in 3 Teilen Benzol auflöst und 3 Teile Sorbitmonolaurat-polyoxyäthylenderivat, Tween 20, hinzusetzt. Das so erhaltene Konzentrat wird dann in 150 cm³ Wasser dispergiert, damit sich eine 1-%ige, wässrige Emulsion ergibt. Emulsionen geringerer Konzentrationen werden erhalten, indem man aliquote Portionen dieser Emulsion mit geeigneten Wassermengen verdünnt. Diese wässrigen Emulsionen werden dann auf ihre Giftigkeit gegenüber ausgewählten Insekten getestet, wo-

909836 / 1552

bei der Testverlauf für ein spezifisches Insekt der gleiche für jede getestete Verbindung ist. Die Testergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Werte für die Insektensterblichkeit sind als "%/" oder als "%/Teile je Million" angegeben. Die Abkürzung "%/" bezieht sich auf den Prozentsatz der durch die Testverbindung in wässriger Emulsion getöteten Insekten bei der Konzentration, welche durch das zweite Prozentzeichen angezeigt ist, wobei diese Konzentration als Gewichtsprozent der Emulsion angegeben ist. Die Abkürzung "%/Teile je Million" bezieht sich auf den Prozentsatz der durch die Testverbindung in wässriger Emulsion getöteten Insekten bei der Konzentration, welche als "Teile je Million" angegeben ist, wobei diese Konzentration in Gewichtsteilen je Million Gewichtsteile Emulsion ausgedrückt ist.

909836 / 1552

Tabelle 1 - Insektizitätsprüfung von Verbindungen

Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Y	R-TSM		PA-S		TSM-S %/ \overline{R} 1e j. Mill.
							MBB %/%	PA %/%	R-TSM %/%	PA-S %/ \overline{R} 1e j. Mill.	
1	CH ₃	H	CH ₃	H	H	S	100/0,0025	100/0,0025	100/0,005	100/10	100/50
2	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	S	100/0,001	100/0,001	90/0,0025	100/10	100/50
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	S	100/0,005	100/0,005	80/0,005	100/10	100/10
4	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	S	100/0,001	100/0,001	60/0,1	100/10	0/50
5	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	O	80/0,005	100/0,001	100/0,1	100/50	100/50
6	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	100/0,001	100/0,001	100/0,005	100/10	100/10
7	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	S	100/0,005	100/0,005	100/0,1	100/50	100/50
8	CH ₃	CH ₃	H	H	S	70/0,01	100/0,005	60/0,1	100/10	100/50	
9	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	S	90/0,005	100/0,005	90/0,1	100/10	100/50

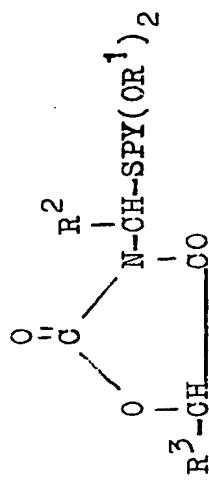
MBB = Mexican Bean Beetle (Käfer der Mexikanischen Bohne)
 PA = Pea Aphid (Erbserläuse)

R-TSM = Resistant Two-spotted Mite (widerstandsfähige, zweigerfleckte Milbe)

PA-S = Pea Aphid - Systemic (Erbserläuse - systemisch)
 TSM-S = Two-spotted Mite - Systemic (zweigerfleckte Milbe - systemisch)

BAD ORIGINAL

Tabelle 2 - Insektentoxizität von Verbindungen
der Formel



Beispiel		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y
10		CH ₃	H	H	H	S
11		C ₂ H ₅	H	H	H	S
12		CH ₃	H	CH ₃	H	S
13		C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	S
14		CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	S
15		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	S
16		CH ₃	H	H	H	O
17		C ₂ H ₅	H	H	H	O
18		CH ₃	CH ₃	H	H	S
19		C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	S

90983671552

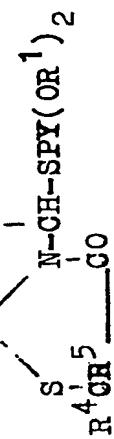
BAD ORIGINAL

23

- 27 -

Tabelle 3 - Insektentoxizität von Verbindungen

der Formel



Verbindung von Beispiel	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R⁴</u>	<u>R⁵</u>	<u>Y</u>
20	CH ₃	H	H	H	S
21	C ₂ H ₅	H	H	H	S
22	CH ₃	H	CH ₃	H	S
23	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	S
24	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	S
25	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	S
26	CH ₃	H	H	H	O
27	CH ₃	CH ₃	H	H	S
28	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	S

909836/1552

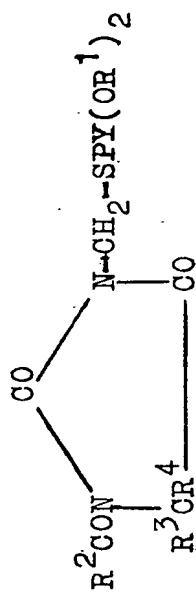
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung von Beispiel	HF	MGB	PA	SAW	R-TSM	EC	CRW	PA-S	TSM-S
	% / %	% / %	% / %	% / %	% / %	% / %	% / %	% / %	% / %
20	100/0,01	100/0,005	100/0,0025	100/0,1	100/0,025	100/0,005	100/10	100/10	0/50
21	40/0,025	100/0,005	100/0,005	0/0,05	30/0,05	20/0,05	-	100/10	10/10
22	100/0,05	100/0,005	100/0,005	0/0,1	80/0,1	0/0,1	80/0,05	0/50	0/50
23	100/0,05	100/0,01	0/0,01	0/0,1	70/0,1	0/0,1	0/0,05	0/50	0/50
24	100/0,05	100/0,005	100/0,01	0/0,1	0/0,1	0/0,1	100/0,05	100/10	0/50
25	60/0,05	100/0,005	100/0,01	0/0,1	0/0,1	0/0,1	0/0,05	0/50	0/50
26	100/0,05	100/0,005	100/0,005	70/0,1	100/0,1	100/0,025	100/0,05	80/50	90/50
27	40/0,05	90/0,0025	100/0,005	0/0,025	50/0,1	100/0,1	100/0,05	100/10	20/50
28	80/0,05	100/0,005	100/0,005	0/0,025	60/0,1	0/0,025	80/0,01	70/50	0/50
HF	-	House Fly (Stubbenfliege)	PC	-	Plum Curculio (Pflaumen- mause)				
MGB	-	Mexican Bean Beetle (Käfer d. mexikanischen Bohne)	CRW	-	Corn Root Worm (Getreide- wurzelmause)				
PA	-	Pea Aphid (Erbselaus)	PA-S	-	Pea Aphid - Systemic (Erbselaus - Systemisch)				
SAW	-	Southern Army Worm (südlicher Heerwurm)	R-TSM	-	Two-spotted Mite-Systemic (zweifarbige Milbe - systemisch)				
R-TSM	-	Resistant two-spotted Mite (widerstandsfähige, zweifarbige Milbe)							

95

- 24 -

Tabelle 4 - Insektentoxizität von Verbindungen
der Formel



Beispiel	Verbindung von	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y</u>
29		CH ₃	CH ₃	H	H	S
30		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S
31		CH ₃	CH ₃	H	H	O
32		CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH ₃	O
33		CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	O
34		C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	O
35		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S

-24 a -

909836 / 1552

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Verbindung von Beispiel	HF %	MBB %	PA %	SAW %	TSM %	PC %	CRW %	PA-S %	TSM-S %
29	92/05	30/005	100/005	100/05	10/005	60/05	60/05	100/10	0/10
30	24/05	100/005	80/005	100/05	40/01	100/025	100/05	90/10	0/10
31	48/05	100/005	100/005	0/0,1	90/01	0/05	0/0,1	100/10	0/50
32	100/05	100/001	100/005	70/05	60/01	60/05	60/05	100/10	100/10
33	100/05	100/005	100/01	100/025	90/01	100/05	80/05	100/10	100/10
34	88/05	100/005	100/001	90/05	100/01	60/01	0/05	100/10	100/10
35	40/025	100/005	100/01	100/0,1	100/0,1	-	-	-	100/50 100/50

Anmerkung: 005 = 0,005, 05 = 0,05, 01 = 0,01

HF - House Fly (Stubenfliege)
 MBB - Mexican Bean Beetle (Käfer d. mexikanischen Bohne)
 PA - Pea Aphid (Erbsenlaus)
 SAW - Southern Army Worm (südlicher Heerwurm)
 TSM - Two-spotted Mite (zweigefleckte Milbe)
 PC - Plum Curculio (Pflaumenmadе)
 CRW - Corn Root Worm (Getreidewurzelmadе)
 PA-S - Pea Aphid-Systemic (Erbsenlaus - systemisch)
 TSM-S - Two-spotted Mite-Systemic (zweigefleckte Milbe-systemisch)

27

- 25 -

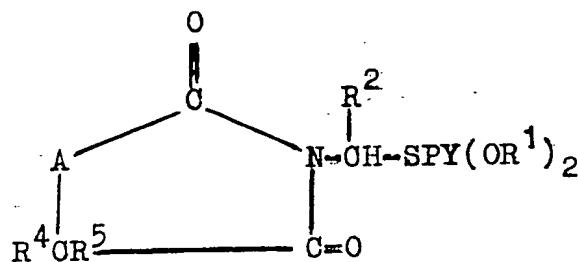
Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen für Insekten selektive Kontaktgifte sind. Außerdem ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Beispiele 1 bis 21, 24 und 26 bis 35 systemische Toxicität gegenüber der Erb- senlaus besitzen.

Die Erfindung schafft also neue und brauchbare Insekticide.

909836/1552

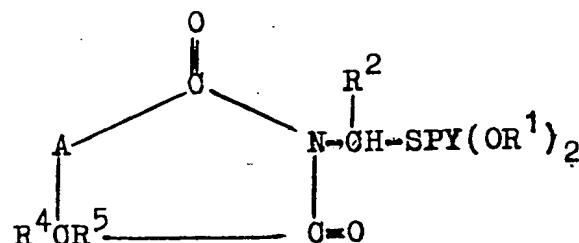
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Organische Phosphorverbindung der Formel:



in welcher Y gleich O oder S ist, A gleich O, S, R^3N oder R^6CON ist, R^1 gleich CH_3 oder C_2H_5 ist, R^6 gleich CH_3 , C_2H_5 oder C_3H_7 ist, und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich H oder CH_3 sind, wobei für den Fall (1), daß A gleich R^3N ist, mindestens eines von R^2 und R^3 gleich CH_3 ist und mindestens eines von R^4 und R^5 gleich H ist, und für den Fall (2), daß A gleich R^6CON ist, R^2 gleich H ist.

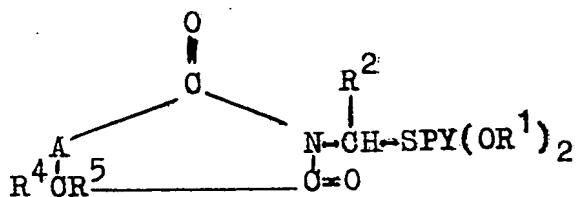
2. Insekticide Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel:



aufweist, in welcher Y gleich O oder S ist, A gleich

O , S , R^3N oder R^6CON ist, R^1 gleich CH_3 oder C_2H_5 ist, R^6 gleich CH_3 , C_2H_5 oder C_3H_7 ist, und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich H oder CH_3 sind, wobei für den Fall (1), daß A gleich R^3N ist, mindestens eines von R^2 und R^3 gleich CH_3 ist, und mindestens eines von R^4 und R^5 gleich H ist, und für den Fall (2), daß A gleich R^6CON ist, R^2 gleich H ist.

3. Wasserdispersierbare Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Dispersiermittel hierfür aufweist.
4. Wasserdispersierbare Masse nach Anspruch 2 und 3, daß durch gekennzeichnet, daß das Dispersiermittel ein anorganischer, feinzerteilter, oberflächenaktiver Feststoff ist.
5. Wasserdispersierbare Masse nach Anspruch 2 und 3, daß durch gekennzeichnet, daß das Dispersiermittel ein organisches oberflächenaktives Mittel ist und die Masse ein organisches Lösungsmittel aufweist, in welchem die Verbindung in einer Menge löslich ist, welche ausreicht, um eine fließfähige Lösung zu erzeugen.
6. Verfahren zum Abtöten von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Insekten mit einer wirksamen Menge einer Verbindung in Berührung bringt, welche die Formel:



90936/1552

30

- 28 -

besitzt, in welcher Y gleich 0 oder S ist, A gleich O, S, R³N oder R⁶CON ist, R¹ gleich CH₃ oder C₂H₅ ist, R⁶ gleich CH₃, C₂H₅ oder C₃H₇ ist, und R², R³, R⁴ und R⁵ gleich H oder CH₃ sind, wobei für den Fall (1), daß A gleich R³N ist, mindestens eines von R² und R³ gleich CH₃ ist und mindestens eines von R⁴ und R⁵ gleich H ist, und für den Fall (2), daß A gleich R⁶CON ist, R² gleich H ist.

- - - -

909836 / 1552

